

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030041092 A
(43)Date of publication of application: 23.05.2003

(21)Application number: 1020020071072

(71)Applicant:

MITSUBISHI CHEMICAL
CORPORATION

(22)Date of filing: 15.11.2002

(72)Inventor:

MORINAGA HITOSHI
MOCHIZUKI HIDEAKI
ITOU ATSUSHI

(30)Priority: 16.11.2001 JP 2001 2001350947

(51)Int. Cl

C11D 3/37

(54) CLEANING AGENT AND METHOD FOR CLEANING SUBSTRATE SURFACE

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a cleaning agent for cleaning a substrate surface, which removes efficiently fine particulate contaminants from the substrate in the production of semiconductor devices or display devices.

CONSTITUTION: The cleaning agent essentially comprises: (A) an ethylene oxide addition type surfactant having an optionally substituted hydrocarbon group and a polyoxyethylene group in the same molecular structure, in which the ratio of the number of carbon atoms contained in the hydrocarbon group(m) to the number of oxyethylene groups in the polyoxyethylene group(n), i.e., m/n is up to 1.5; (B) an alkali ingredient; (C) hydrogen peroxide; and (D) water. Further, the cleaning agent has a pH of 9 or higher and a content of the ingredient(C) of 0.01 to 4 wt%.

© KIPO 2004

Legal Status

특2003-0041092

(19) 대한민국 특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C11D 3/37(11) 공개번호: 특2003-0041092
(43) 공개일자: 2003년 05월 23일

(21) 출원번호: 10-2002-0071072
(22) 출원일자: 2002년 11월 15일
(30) 우선권주장: JP-P-2001-00350947 2001년 11월 16일 일본(JP)
(71) 출원인: 미쓰비시 가가와 가부시키가미야
(72) 발명자: 일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2초메 5방 2고 모리나가하 앤서
일본후꾸오끼챙기따꾸슈시마하마니시꾸구로사끼시로마시1-1미쓰비시가가꾸가부시키가미야나이 모찌즈끼 히데아끼
일본후꾸오끼챙기따꾸슈시마하마니시꾸구로사끼시로마시1-1미쓰비시가가꾸가부시키가미야나이 이또 우아즈시
일본후꾸오끼챙기따꾸슈시마하마니시꾸구로사끼시로마시1-1미쓰비시가가꾸가부시키가미야나이 특허법안코리아나
(74) 대리인:

설명구성 및 특징:(54) 기판표면 세정액 및 세정방법:**요약**

(과제) 반도체 디바이스나 디스플레이 디바이스 등의 제조공정에 있어서, 디바이스용 기판에 대해, 증래 기술에 비하여, 고효율로 미소한 파티클 오염을 제거할 수 있는 세정액과 세정방법을 제공하는 것.

(해결수단) 적어도 미하의 (A), (B), (C), (D)를 갖고, pH가 9 이상, (C)의 합유량이 0.01 증량% 이상 4 증량% 미하인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액에 있다.

(A) 치환기를 가질 수도 있는 탄화수소기와, 폴리옥시에틸렌기를 동일분자구조내에 갖는 에틸렌옥사이드 불가형 계면활성제로, 이 탄화수소기와 함유되는 탄소수 (n) 와 폴리옥시에틸렌기 중의 옥시에틸렌기의 수 (n) 의 비율 (m/n) 이 m/n≤1.5인 것을 특징으로 하는 것;

(B) 알칼리성분

(C) 과산화수소

(D) 물

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기초분야 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 반도체, 디바이스나 디스플레이, 디바이스 등을 제조하는 공정에 있어서, 디바이스용 기판표면을 세정하기 위한 세정액 및 이를 사용한 세정방법으로, 상세하게는 특정 시간에 효율적으로, 기판 상의 오염물인 파티클 (미립자) 을 제거하고, 기판표면을 고도로 청정화하는 기판표면의 세정액 및 세정방법에 있다.

마이크로 프로세서, 메모리, CCD 등의 반도체 디바이스나 TFT 액정 등의 플렉 패널, 디스플레이 디바이스의 제조공정에서는, 실리콘 (Si)이나 산화실리콘 (SiO_x), 유리 등의 기판표면에 서브미크론의 차수로 회로 패턴 형성이나 박막 형성을 실시하고 있고, 제조의 각 공정에서 이 기판표면의 미량의 오염을 저감시키는 것이 매우 중요한 과제로 되고 있다.

오염 중에서도 특히 실리카입자, 알루미나 입자나 유기물 입자와 같은 미소입자 (파티클) 에 의한 오염은 디바이스의 수율을 저하시키기 때문에, 차공정에 들어가기 전에 최대한 저감시킬 필요가 있다. 오염 제거에는 기판표면을 세정액으로 세정하는 것이 일반적으로 실시되고 있다.

일반적으로 파티클 오염의 제거에는 알칼리성 용액이 유효한 것이 알려져 있다. 반도체 디바이스용의

SI 나 S10₂ 기판, 또는 디스플레이 디바이스용의 유리기판표면의 세정에는, 암모니아나 수산화칼륨, 수산화테트라메틸암모늄 등의 일칼리성 수용액이 사용되고 있다. 또 암모니아, 과산화수소, 물로 이루어지는 세정액 (「SC-1 세정액」 또는 「APM 세정액」이라고 할)에 의한 세정 (「SC-1 세정」 또는 「APM 세정」이라고 할) 도 널리 사용되고 있다 (W.Kern and D.A.Puotinen: RCA Review, p.187, June(1970) 등). 세정에는 일반적으로 1~15분간을 필요로 한다.

또 이와 같은 세정을 실시하기 위한 장치로는 대표적인 것이 2종류 있다. 그 중 하나가 카세트에 수용된 복수장의 기판을 통상은 세정액을 저장한 세정조내에 침지시켜 세정하는 배치식 세정장치이다. 다른 하나는 1장의 기판을 풀더에 장착하고 통상은 기판을 회전 (예컨대 기판이 디스크형상이면 원주방향으로 회전) 시키면서 세정액을 기판표면에 접촉시키는 매입식 (소위 단독 웨이퍼) 세정장치이다. 배치식 세정장치는 단위시간당의 기판처리 매수 (스루풋) 가 많은 반면, 장치가 크고, 기판의 디바이스 형성 표면 또는 그 미연으로부터 탈리된 오염이 다른 디바이스 형성표면에 재부착되는 소위 기판간의 오염재부착 (크로스 콘타미네이션) 의 발생이나, 1장만 세정하고자 하는 경우에도 대량의 세정액이 필요하게 되는 등의 문제점이 있다.

한편, 매입식 세정장치는 장치가 작고, 크로스 콘타미네이션이 없는 반면, 1장씩 세정하기 때문에, 스루풋이 낮아진다는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 목적

최근 회로패턴의 미세화에 의해 증래에 비하여 보다 미소한 입경의 파티클이 문제가 되고 있다. 파티클에는 입경이 작을수록 제거하기 어려운 성질이 있어, 전술한 APM 세정에서는 0.1 μm 레벨의 미소입경의 파티클 제거능력이 불충분한 것이 지적되고 있다 (H. Morinaga, T. Futatsuki, and T.Ohmi: J.Electrochem. Soc., Vol. 142, p966(1995)). 또 디바이스 제조에서는 더 나은 스루풋의 향상, 생산효율화가 요구되고 있어, 세정에서도 시간 단축이 중요한 과제가 되고 있다.

APM 세정은 30년이 넘도록 파티클 오염을 제거하기 위해 사용되어 왔다. 그러나 현재에는 이 세정방법이 개발된 당시와 비하면, 문제가 되는 파티클의 입경은 매우 작아지고, 또 요구되는 생산효율은 매우 까다로워졌다. 그리고, 보다 단시간에, 보다 효율적으로 미소한 파티클을 제거하여, 기판표면을 고도로 청정화하는 세정방법이 요구되고 있다.

또 증래부터 기판표면의 거칠음이나 에칭 억제, 습성 향상, 오일성 오염이나 파티클 오염의 제거성 향상을 목적으로 일칼리성 세정액에 각종 계면활성제를 첨가하는 것이 제안되어 있다.

예컨대 일본 공개특허공보 평5-335294호에서는 기판표면의 거칠음을 억제하기 위해 일칼리성의 과산화수소용액에 계면활성제를 첨가하여 반도체기판에 대한 접촉각을 10도 미하로 하는 것을 제안하고 있다.

특허 제 3169024호에서는, 기판표면에 대한 세정액의 습성을 향상시키기 위해, 폴리옥시에틸렌기를 함유하고, 그 폴리옥시에틸렌기 중의 에틸렌옥사이드(옥시에틸렌)기의 수가 3~10인 에틸렌옥사이드 부기형 비마온계 계면활성제를 일칼리성의 과산화수소합류 세정액에 첨가하는 것을 제안하고 있다.

일본 공개특허공보 2001-40389호에서는, 실리콘 기판의 에칭을 억제하기 위해, 일칼리성 수용액에 각종 계면활성제를 첨가하는 것을 제안하고 있다.

일본 공개특허공보 평11-121418호에서는 특히 오일성 오염의 제거성을 향상시키기 위해 특정한 계면활성제를 함유하는 반도체 기판용의 세정액을 제안하고 있다.

일본 공개특허공보 평7-245281호에서는 오염제거성의 향상을 위해, 일칼리성의 과산화수소합류 세정액에 알킬벤젠슬픈산을 첨가하는 것을 제안하고 있다. 또 일본 공개특허공보 평5-251416호에서는, 파티클 제거성 향상을 위해, 폴리오일알킬슬픈아미드 화합물로 이루어지는 불소계 계면활성제를 APM 세정액에 첨가하는 것을 제안하고 있다.

그러나 전술한 바와 같이 최근의 과제인, 보다 단시간에, 보다 효율적으로, 0.1 μm 레벨의 미소한 파티클을 제거하는 것을 목적으로 하며, 이를 공지된 계면활성제를 실제로 APM 세정액에 첨가해도, 0.1 μm 레벨의 파티클 제거성이 향상되지 않거나, 또는 미하의 (1)~(4)에 나타낸 바와 같은 부작용 때문에 사용상 문제가 있었다.

(1) 세정액중에서 실온 또는 가온시에 계면활성제가 오일 방울로 되어 석출되고, 세정액이 백탁되어 세정성능의 저하나, 기판표면에 오일 방울의 잔류 등을 발생시킨다.

(2) 거품이 심하게 일어나 세정 장치의 동작에 악영향을 준다.

(3) 계면활성제가 자체가 기판표면에 잔류된다.

(4) 계면활성제가 자연환경에 악영향을 줄 우려가 있는 물질이고, 게다가 세정폐액의 적절한 폐액처리방법이 없다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 전술한 바와 같은 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 반도체 디바이스나 디스플레이 디바이스 등의 제조공정에 있어서, 디바이스용 기판에 대해, 증래기술에 비하여, 고효율로 미소한 파티클 오염을 제거할 수 있는 세정액과 세정방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

본 발명자들은, 이를 목적을 달성하기 위해, APM 세정액을 베이스로 하고, 그것에 계면활성제를 첨가하는 기술에 착안하였다.

본 발명자들은 전술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, pH9 이상의 물, 일칼리, 과산화수소의 혼합액에, 특정 계면활성제를 배합하면, 미소한 파티클 오염의 제거성을 훨씬 향상시키고, 또한 부

작용이 거의 없는 것을 발견하였다. 또한 과산화수소농도를 최적화함으로써 세정효과가 향상되는 것도 발견하고, 그리고 또 본 발명자는, 이와 같은 디바이스용 기판표면 세정액이, 기판표면의 파티를 제거하고, 이 기판표면의 예정 억제를 동시에 풀어시킨 것을 발견하였다. 또한 증례의 세정액으로 문제가 되었던 세정 시의 세정액 온도 저하에 따른 파티를 제거률의 저하를 거의 없애고, 50°C 극방의 소위 기판세정에서는 저온이라는 조건 하에서도 높은 파티를 제거능력을 나타낸다 (당연히 예정 억제는 미루어 점)는 의외의 효과를 발견하고 본 발명을 완성시켰다.

즉, 본 발명의 요지는, 적어도 미하의 (A), (B), (C), (D)를 갖고, pH가 9 이상, (C)의 함유량이 0.01% 미상~4% 중량% 미하인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액에 있다.

(A) 치환기를 가질 수도 있는 탄화수소기와, 폴리옥시에틸렌기를 동일분자구조내에 갖는 에틸렌옥사이드를 기반 계면활성제로, 이 탄화수소기에 함유되는 탄소수 (m) 와 폴리옥시에틸렌기중의 옥시에틸렌기의 수 (n) 의 비율이 1.5 미하인 것을 특징으로 하는 것.

(B) 일칼리 성분

(C) 과산화수소

(D) 물

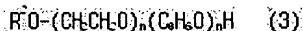
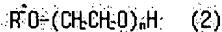
또 본 발명의 다른 하나의 요지는, 기판표면 세정액으로, 세정후의 이 기판표면상의 입경 0.06mm 이상의 파티를 제거율이 94% 이상이고, 또한 기판표면에 실리콘 열선화막을 갖는 기판을 세정했을 때, 이 실리콘 열선화막의 예정길이가 1mm 미하인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액에 있다.

발명의 실시형태

미하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명에서의 (A)는 치환기를 가질 수도 있는 탄화수소기와, 폴리옥시에틸렌기를 동일분자구조내에 갖는 에틸렌옥사이드 부기형 계면활성제로, 이 탄화수소기에 함유되는 탄소수 (m) 와 폴리옥시에틸렌기중의 옥시에틸렌기의 수 (n) 의 비율이 1.5 미하인 것을 특징으로 하는 것이다.

이와 같은 계면활성제로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 등의 폴리옥시알킬알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시알킬렌지방산에스터류, 폴리옥시알킬렌알킬아민류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르황산염 등을 들 수 있다. 이를 중에서도, 치환기를 가질 수도 있는 탄화수소기로서 폐닐기를 함유하지 않은 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 구체적으로는 예컨대 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌지방산에스터류, 폴리옥시에틸렌알킬아민류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염이 바람직하고, 특히 파티를 오염제거성 등의 관점에서 (2)식으로 표시되는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 또는 (3)식으로 표시되는 폴리옥시알킬렌알킬에테르류가 바람직하다.



(단, R¹은 수산기, 아미노기, 알콕시기, 칼로겐으로 치환될 수도 있는 알킬기를, C₆H₅O는 옥시프로필렌기를, n은 50 미하의 자연수를, m은 20 미하의 자연수를 각각 나타냄)

치환기를 가질 수도 있는 탄화수소기에 함유되는 탄소수 (m) 와 폴리옥시에틸렌기중의 옥시에틸렌기의 수 (n) 의 비율 (m/n) 은 1.5 미하이면 되지만, 그 중에서도 미 비율은 0.5 ≤ m/n ≤ 1.5가 바람직하고, 0.7 ≤ m/n ≤ 1.5가 더욱 바람직하며, 1.0 ≤ m/n ≤ 1.4가 특히 바람직하다. m/n이 너무 낮은 경우에는, 파티를 제거능력의 저하나, 옥시에틸렌 사슬길이의 증가에 의해 물에 대한 용해성 저하, 또한 폐액처리시의 부담증가 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 또 1.5를 초과하면 일칼리액중에서 계면활성제가 미세한 오일 방울로 되어 석출되고, 박트되어 세정성능의 저하나 오일 방울 전류 등의 문제를 일으키기 때문에 바람직하지 않다. 또한 주성분에 치환기로서 탄화수소기를 가질 때에는, 주성분이 되는 탄화수소기와 치환기인 탄화수소기에서의 탄소수의 합계수를 m으로 한다.

또 폴리옥시에틸렌기중의 옥시에틸렌기의 수 (n) 는 10 ≤ n ≤ 50 인 것이 바람직하고, 그 중에서도 11 ≤ n ≤ 25, 특히 11 ≤ n ≤ 15인 것이 더욱 바람직하다. (n)이 10 미만에서는 (m/n) 비가 상기 최적한 범위내 이더라도 파티를 제거성이 저하되는 경우가 있다. 또 (n)은 너무 커도, 폐액처리의 부하나 계면활성제가 세정액중에서 분해되기 쉬워지는 등의 문제가 있어 바람직하지 않다.

이와 같은 계면활성제로서 구체적으로는 폴리옥시에틸렌 (n=11) 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 (n=15) 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 (n=20) 올레일에테르, 폴리옥시에틸렌 (n=14) 올레일세틸에테르 등을 들 수 있다.

이들 계면활성제는 단독 또는 2종 이상을 임의의 비율로 사용해도 된다. 또한 2종 이상의 즉 m 및 n의 다른 계면활성제 (화합물) 을 동시에 사용할 때, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, m/n이 1.5를 초과하는 화합물을 사용해도 된다. 이 때에는 사용한 전체 화합물의 m 및 n을 평균한 값인 m 및 n이 m/n ≤ 1.5 비람직하게는 0.5 ≤ m/n ≤ 1.5가 되는 것이 바람직하다.

세정액중에서의 (A)의 함유량은, 세정액에 대해 통상 0.0001~0.5 중량%, 바람직하게는 0.0003~0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.001~0.01 중량%이다. 계면활성제 (A)의 농도가 너무 낮으면 계면활성제에 의한 파티를 오염제거성이 불충분하고, 또 너무 높아도 파티를 오염의 제거능동에 변화가 없고, 거품이 현저하게 일어나게 되어 세정공정에 부적합하거나, 폐액을 생분해처리하는 경우에 부하가 증대되는 경우가 있다.

또한 계면활성제 (A)는 통상 판매되고 있는 형태에서 1~수천 중량 ppm 정도의 Na, K, Fe 등의 금속불

순율이 함유되어 있는 경우가 있으므로, 본 발명에 사용하는 계면활성제 (A) 가 금속오염원이 되는 경우를 생각할 수 있다. 따라서 본 발명에 사용되는 계면활성제 (A) 는, 미리 함유되는 금속불순을 각각의 함유량은 3 중량 ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 특히 1 중량 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 정제된 계면활성제를 얻기 위해서는 예컨대 계면활성제를 물로 용해한 후, 이온교환수지에 통액시켜, 수지에 금속불순물을 포착시킴으로써 정제하면 된다.

본 발명에서의 (B) 의 일칼리성분은, 물에 용해시킨 경우에 pH값이 일칼리성을 나타낸 일칼리성 성분의 출현이다. (B) 로서 사용하는 일칼리 성분은 특별히 한정되지 않지만, 대표적인 것으로 수산화암모늄(암모니아 수용액)과 유기 일칼리류를 들 수 있다.

유기 일칼리류로는 수산화제4급암모늄, 아민, 아미노알코올 등의 아민류를 들 수 있다. 수산화제4급암모늄류로는 수산기, 알록시기, 알록겐으로 치환될 수도 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 이를 치환기는 전부 동일하거나 다를 수도 있다. 이와 같은 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 히드록시메틸기, 히드록시프로필기, 히드록시부틸기 등을 들 수 있다.

이와 같은 수산화제4급암모늄류로는 구체적으로는 테트라메틸암모늄하드록시드 (TMAH), 테트라메틸암모늄하드록시드, 트리메틸(히드록시에틸)암모늄하드록시드 (통칭 : 콜린), 트리에틸(히드록시에틸)암모늄하드록시드 등을 들 수 있다. 이 외의 아민류로는 에틸렌디아민, 모노에탄올아민, 트리메탄올아민 등을 들 수 있다.

또 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 일칼리금속 또는 일칼리토류금속의 수산화물, 탄산수소나트륨, 탄산수소암모늄 등의 일칼리성 염류 등도 사용된다.

전술한 일칼리성분 중에서도 세정효과, 금속잔류가 적은 면, 경제성, 세정액의 안정성 등의 이유에서, 일칼리성 성분으로는 수산화암모늄, 테트라메틸암모늄하드록시드 (TMAH), 트리메틸(히드록시에틸)암모늄하드록시드 (통칭 : 콜린) 등이 바람직하고, 특히 수산화암모늄이 바람직하다.

이들 일칼리성분은 단독 또는 2종 이상을 임의의 비율로 사용해도 된다. 본 발명의 세정액중에서의 일칼리성분의 농도는 적절히 선택하면 되지만, 일반적으로는 0.001~5 중량%, 그 중에서도 특히 0.002~1 중량%가 바람직하다. 농도가 너무 낮으면 본 발명의 목적인 오염제거효과를 얻을 수 없고, 너무 높아도 그 이상의 효과를 얻을 수 없어 경제적으로 불리해질 뿐만 아니라, 기판표면이 에칭에 의해 손상을 위험성이 증가되므로 바람직하지 않다.

본 발명에서의 (C) 는 과산화수소이다. 일정 농도의 과산화수소의 존재는 특히 표면에 실리콘이나 노출된 기판을 세정하는 경우에 중요해진다. 실리콘은 일칼리성 용액중에서 용해되기 쉬운 성질을 갖는다. 과산화수소는 실리콘 표면을 산화시켜 매우 얇은 SiO_x 피막을 형성한다. 이 SiO_x 피막은 일칼리성에서의 용해속도가 실리콘에 비하여 매우 느리기 때문에, 이것에 의해 에칭이나 표면 거칠음을 얹제할 수 있다. 종래기술에서는 일칼리성 세정액중에서의 과산화수소의 농도는 1 중량% 이상, 바람직하게는 3 중량% 이상으로, 과산화수소의 농도가 너무 낮으면 실리콘이 과잉으로 에칭되거나, 표면이 거칠어지는 문제가 있었다.

본 발명자는 살기 (A) 에서 나타난 특정의 계면활성제를 첨가하는 것을 전제로 하여, 기판표면 세정액에서의 최적한 과산화수소농도를 검토한 결과, 종래보다도 저농도로 충분한 세정성능을 확보하면서, 기판표면 거칠음의 문제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명의 세정액중의 과산화수소농도는 통상 0.01 중량% 미상 4 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 중량% 미상 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미상 2 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.2~2 중량% 미만이다. 과산화수소농도가 너무 낮으면 다음의 (1) ~ (3) 과 같은 문제가 발생하는 경우가 있다.

- 1) 실리콘이 과잉으로 에칭되거나 표면이 거칠어진다.
- 2) 과산화수소에 의한 유기오염 제거성능이 저하된다.
- 3) SiO_x 피막이 충분히 형성되지 않기 때문에, 소수성의 베어 (산화막이 없음) 실리콘이 표면에 노출되어, 세정액이나 린스에 사용하는 초순수를 틓겨 버리기 때문에 세정성능이 저하된다.

또 과산화수소농도가 너무 높으면, 그 이상의 세정효과를 기대할 수 없을 뿐만 아니라, 1) 계면활성제나 그 외의 유기 첨가제를 산화분해시키고, 2) 세정비용이 증대되고, 3) 폐액처리의 부하가 증대되는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

또 본 발명의 세정액에서의, 특정의 계면활성제 (A) 의 함유량 (a) 와 과산화수소 (C) 의 함유량 (c) 의 비 (a/c) 는 통상 1/3000≤a/c≤1/20 이고, 바람직하게는 1/1500≤a/c≤1/30. 더욱 바람직하게는 1/1000≤a/c≤1/50, 특히 바람직하게는 1/1000≤a/c≤1/100 이다. a/c 가 너무 작으면 피티를 오염의 제거성이 저하될 뿐만 아니라, 계면활성제가 과산화수소에 의해 분해되거나 쉬워진다. 너무 크면 계면활성제의 기판표면으로의 잔류나 세정시에 거품이 일어나는 등이 문제가 되는 경우가 있다.

본 발명에서의 (D) 는 물이고, 고정정한 기판표면을 얻고자 하는 경우에는, 통상 탈이온수, 바람직하게는 초순수가 사용된다. 또 물의 전기분해에 의해 얻어지는 전해이온수나, 물에 수소가스를 용존시킨 수소수 등을 사용할 수도 있다.

또한 본 발명의 세정액에는 살기 (A), (B), (C), (D) 외에, 척화제를 함유시키면 기판표면의 금속오염을 더욱 저감시킨 매우 고정정한 표면이 얻어지므로 바람직하다. 본 발명에 사용되는 척화제는 종래 공지된 임의의 것을 사용할 수 있다. 척화제의 선택에 있어서는, 기판표면의 오염레벨, 금속 종류, 기판표면에 요구되는 정정도 레벨, 척화제 비용, 화학적 안정성 등에서 종합적으로 판단하여 선택하면 되고, 예컨대 미하 (1) ~ (4) 에 나타난 것을 들 수 있다.

- (1) 도너 원자인 질소와 카르복실기 및/또는 포스fon산기를 갖는 화합물

예컨대 글리신 등의 아미노산류 ; 이미노2아세트산, 나트릴로3아세트산, 에틸렌디아민4아세트산 [EDTA], 트랜스-1,2-디아미노시클로헥산4아세트산 [CyDTA], 디에틸렌트리아민5아세트산 [DTPA], 트리에틸렌테트라민6아세트산 [TTHA], 등의 할질소 카르복실산류 ; 에틸렌디아민테트라카이스(메틸렌포스폰산) [EDTPO], 니트릴로트리스(메틸렌포스폰산) [NTPO], 프로필렌디아민테트라(메틸렌포스폰산) [PDTMP] 등의 할질소 포스폰산류 등을 들 수 있다.

(2) 방향족 탄화수소환을 갖고, 또한 이 환을 구성하는 탄소원자에 직접 결합한 애기 및/또는 아기를 2개 이상 갖는 화합물

예컨대 캐티코올, 레졸시놀, 타이론 등의 폐놀류 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

(3) 상기 (1), (2)의 구조를 함께 가진 화합물

(3-1) 에틸렌디아민디오르토히드록시페닐아세트산 [EDDAH] 및 그 유도체

예컨대 에틸렌디아민디오르토히드록시페닐아세트산 [EDDAH], 에틸렌디아민-N,N'-비스[(2-히드록시-5-메틸페닐)아세트산] [EDDMA], 에틸렌디아민-N,N'-비스[(2-히드록시-5-크롬페닐)아세트산] [EDHCA], 에틸렌디아민-N,N'-비스[(2-히드록시-5-술포페닐)아세트산] [EDHSA] 등의 방향족 할질소 카르복실산류 ; 에틸렌디아민-N,N'-비스[(2-히드록시-5-메틸페닐)포스폰산] ; 에틸렌디아민-N,N'-비스[(2-히드록시-5-포르포페닐)포스폰산] 등의 방향족 할질소 포스폰산류를 들 수 있다.

(3-2) N,N'-비스(2-히드록시벤질)에틸렌디아민-N,N'-이마세트산 [HBED] 및 그 유도체

예컨대 N,N'-비스(2-히드록시벤질)에틸렌디아민-N,N'-이마세트산 [HBED], N,N'-비스(2-히드록시-5-메틸벤질)에틸렌디아민-N,N'-이마세트산 [HMBED], N,N'-비스(2-히드록시-5-크롬벤질)에틸렌디아민-N,N'-이마세트산 등을 들 수 있다.

(4) 기타

에틸렌디아민, 8-퀴놀린올, o-페난트롤린 등의 아민류 ; 포름산, 아세트산, 옥살산, 타르타르산 등의 카르복실산류 ; 불화수소산, 염산, 브롬화수소, 요오드화수소 등의 할로겐화수소 또는 미들의 염 ; 인산, 측합인산 등의 육소산류 또는 이를 염 등을 들 수 있다.

이들 척화제는 산의 형태인 것을 사용해도 되고, 암모늄염 등의 염의 형태인 것을 사용해도 된다.

전술한 척화제 중에서도 세정효과, 화학적 안정성 등의 이유에서 에틸렌디아민4아세트산 [EDTA], 디에틸렌트리아민5아세트산 [DTPA], 등의 할질소 카르복실산류 ; 에틸렌디아민테트라카이스(메틸렌포스폰산) [EDTPO], 프로필렌디아민테트라(메틸렌포스폰산) [PDTMP] 등의 할질소 포스폰산류 ; 에틸렌디아민디오르토히드록시페닐아세트산 [EDDAH] 및 그 유도체 ; N,N'-비스(2-히드록시벤질)에틸렌디아민-N,N'-이마세트산 [HBED] 등이 바람직하다.

그 중에서도 세정효과의 관점에서 에틸렌디아민디오르토히드록시페닐아세트산 [EDDAH], 에틸렌디아민-N,N'-비스[(2-히드록시-5-메틸페닐)아세트산] [EDDMA], 디에틸렌트리아민5아세트산 [DTPA], 에틸렌디아민4아세트산 [EDTA], 프로필렌디아민테트라(메틸렌포스폰산) [PDTMP] 가 바람직하다.

이들 척화제는 단독 또는 2종 이상을 임의의 비율로 사용해도 된다. 본 발명의 세정액 중의 척화제의 농도는 오염금속 불순물의 종류와 양, 기판표면에 요구되는 청정도 레벨에 의해 임의로 선택하면 되지만, 일반적으로는 통상 1~10000 중량 ppm, 그 중에서도 5~1000 중량 ppm, 특히 10~200 중량 ppm 이 바람직하다. 농도가 너무 낮으면 척화제에 의한 오염제거나 부착방지효과를 얻을 수 없고, 너무 높아도 그 이상의 효과를 얻을 수 없어 경제적으로 불리할 뿐만 아니라, 기판표면에 척화제가 부착되어 표면처리후에 잔류될 위험성이 증가하므로 바람직하지 않다.

또한 척화제는, 통상 판매되고 있는 시약에 있어서 1~수천 ppm 정도의 Fe 등의 금속불순물이 함유되어 있는 경우가 있으므로, 본 발명에 사용하는 척화제가 금속오염원이 되는 경우를 생각할 수 있다. 이들은 초기에는 척화제와 안정된 척체를 형성하여 존재하지만, 표면처리제로서 장시간 사용하는 동안에 척화제가 분해되고, 금속이 뮤리되어 기체표면에 부착되어 버리는 것이다. 따라서 본 발명에 사용되는 척화제는, 미리 할당되는 Fe, Al, Cu 등의 금속불순을 각각의 함유량을 5ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 특히 2ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 정제된 척화제를 얻기 위해 서는, 예컨대 산성 또는 일칼리성 용액에 척화제를 용해한 후, 불용성 불순물을 여과분리하여 제거하고, 다시 중화하여 결정을 석출시키고, 이 결정을 액과 분리함으로써 정제하면 된다.

본 발명의 세정액에 있어서는, 척화제를 험유시킨 경우에도 일칼리성분으로서는 임의의 것을 사용할 수 있지만, 그 중에서도 금속잔류가 적은 면, 경제성, 세정제의 안정성 등의 이유에서 수산화암모늄, 테트라메틸암모늄하드록시드 (TMAD), 트리메틸(하드록시에틸)암모늄하드록시드 (통칭 : 클린) 등이 바람직하고, 특히 수산화암모늄이 바람직하다.

본 발명의 세정액은 pH가 9 이상인 것을 특징으로 한다. pH는 9 이상이면 되지만, 일반적으로는 통상 pH9~12, 특히 pH10~11.5인 것이 파티클의 제거나 부착방지의 관점에서 바람직하다. 또 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 공지된 pH 조절제를 사용해도 된다. pH가 너무 낮으면 파티클 제거성 등, 파티클 부착방지성이 불충분해진다. pH가 너무 높아도 그 이상의 효과를 얻을 수 없고, 다른의 일칼리가 필요하게 되므로 경제적으로 불리할 뿐만 아니라, 기판표면이 애청에 의해 손상될 위험이 증가된다.

본 발명의 세정액에 있어서는 추가로 기타 성분을 함유해도 된다. 다른 성분으로는 유기활할유 화합물 (2-메르캅토티아졸린, 2-메르캅토이미다졸린, 2-메르캅토에탄올, 티오클리세롤 등), 유기질소활유 화합물 (벤조트리아졸, 3-아미노트리아졸, N(R), (R은 탄소수 1~4의 알킬기), N(ROH), (R은 탄소수 1~4의 알킬기); 우레이, 티오우레이 등), 수용성 폴리머 (폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올 등), 칼킬일코올계 화합물 (ROH (R은 탄소수 1~4의 알킬기)) 등의 방식제, 황산, 염산, 불산 등의 산, 불화암모늄,

인산암모늄 등의 pH 완충제, 히드라진 등의 환원제, 수소, 마르곤, 질소, 오존 등의 융존 가스, 공기된 계면활성제 유기용제 등을 들 수 있다.

본 발명의 세정액을 사용하여 기판을 세정하는 경우, 1단 세정만으로 매우 높은 파티클 제거효과를 얻을 수 있지만, 추가로 제거하려는 오염층류에 따라 다른 세정액을 사용한 세정과 단단으로 조합해도 된다. 다른 세정액으로는 불산함유 세정액, 염산/과산화수소/불 혼합액 (「SC-2 세정액」 또는 「APM 세정액」), 황산/과산화수소 혼합액 (「SPM 세정액」 또는 「피리니아 세정액」), 오존 혼가 조준수, 수소첨가 조준수 등을 들 수 있다. 그 중에서도 불산함유 세정액에 의한 세정과 본 발명의 세정액에 의한 세정을 조합한 경우, 기판표면의 금속오염, 파티클 오염, 유기물을 단시간에 효율적으로 제거할 수 있으므로 바람직하다. 불산함유 세정액에 의한 세정으로는 불산 농도가 0.03~3 증량%, 세정시간이 1초~5분간의 범위가 바람직하다. 특히 세정시간을 45초 미하로 하여, 불산 농도 (C) 증량% 와 세정시간 (t) 초의 관계를 $0.25 \pm t^0.5$ 로 하면, 매우 단시간에 충분히 금속오염을 제거할 수 있고, 또한 워터마크나 파티클 재부착, 에칭에 의한 가공차수변화 등의 부작용이 거의 없다는 우수한 효과를 나타내므로 바람직하다.

본 발명의 세정액 및 이것을 사용한 세정방법에 있어서는, 일의의 기판을 세정대상으로 한다. 그 중에서도 파티클 오염이 문제가 되는 반도체, 유리, 금속, 세라믹스, 수지, 자성체, 초전도체 등의 기판표면의 세정에 바람직하게 사용된다. 특히 고청정한 기판표면이 요구되는 반도체 디바이스용 기판이나 디스플레이 디바이스용 기판의 세정에 바람직하게 사용된다. 이를 기판 및 그 표면에 존재하는 배선이나 전극 등의 재료로는, Si, Ge (게르마늄), GaAs (가루비소) 등의 반도체 재료, SiO₂, 질화실리콘, hydrogen silsesquioxane (HSQ), 유리, 산화알루미늄, 천이금속산화물 (산화티탄, 산화 tantal, 산화하프늄, 산화지르코늄 등), Ba, Sr)TiO₃ (BST), 폴리이미드, 유기 열결화성수지 등의 절연재료, Ti (텅스텐), Cu (구리), Cr (크롬), Co (코발트), Mo (몰리브덴), Ru (루테늄), Au (금), Pt (백금), Ag (은), Al (알루미늄) 등의 금속 또는 이를 합금, 실리사이드, 질화물 등을 들 수 있다.

그 중에서도 실리콘 등의 반도체재료, 질화실리콘, 산화실리콘, 유리 등의 절연재료를 표면의 일부 또는 전체면에 갖는 반도체 디바이스용 기판에서는, 미소한 파티클 오염의 저감이 매우 강하게 요구되므로, 본 발명의 세정방법이 바람직하게 이용된다.

본 발명의 세정액의 조제방법은, 종래 공지된 방법에 의하면 된다. 세정액의 구성성분 (예컨대 계면활성제, 수산화암모늄, 과산화수소, 물, 필요에 따라 칡화제 등, 기타 성분) 중 어느 하나 2 성분 또는 3 성분 이상을 미리 배합하고, 그 후에 남은 성분을 혼합해도 되며, 한꺼번에 전부를 혼합해도 된다.

본 발명의 세정방법은, 세정액을 직접 기판에 접촉시키는 방법으로 실시된다. 세정액의 기판으로의 접촉방법에는, 세정조에 세정액을 채워 기판을 침지시키는 딥식, 노즐로부터 기판 상에 세정액을 뿌려보내면서 기판을 고속회전시키는 스피너식, 기판에 세정액을 분무하여 세정하는 스프레이식 등을 들 수 있다. 이와 같은 세정을 실시하기 위한 장치로는, 카세트에 수용된 복수장의 기판을 동시에 세정하는 배치식 세정장치, 1장의 기판을 훌더에 장착하여 세정하는 매연식 세정장치 등이 있다. 본 발명의 세정방법은 상기 어느 방법에도 적용할 수 있다. 본 발명의 세정방법은 그 중에서도 세정시간의 단축, 세정액 사용량의 감소, 문제를 해결하는 데 있어 매연식 세정장치에 적용하면, 이를 문제로 해소되므로 바람직하다. 또 배치식 세정장치에서도 높은 파티클의 세거효과를 얻을 수 있으므로 바람직하다.

세정은 실온에서 실시해도 되지만, 세정효과를 향상시키는 목적에서, 가온해 실시해도 된다. 통상, 실온~90°C 범위, 바람직하게는 40~80°C 범위에서 실시된다.

세정시간은 배치식 세정의 경우, 통상 30초~30분간, 바람직하게는 1~15분간, 매연식 세정에서는 통상, 1초~5분간, 바람직하게는 15초~1분간이다. 시간이 너무 짧으면 세정효과가 충분하지 않고, 너무 길면 스루풋이 저하될 뿐만 아니라, 세정시간의 연장에 알맞은 효과의 향상을 기대할 수 없다.

또 세정시에는, 물리력에 의한 세정방법, 예컨대 세정 브러시를 사용한 스크랩 세정 등의 기계적 세정, 또는 조음파 세정과 병용시켜도 된다. 특히 초음파 조사 또는 브러시 스크랩을 병용하면, 파티클 오염의 제거성이 더욱 향상되고, 세정시간의 단축으로도 이어지므로 바람직하다. 특히 기판에 주파수 0.5 메가헤츠 이상의 조음파를 조사하면, 계면활성제와의 상호작용에 의해, 0.1 μm 레벨의 파티클의 세거성이 현저하게 향상되므로 바람직하다.

다음으로 본 발명의 다른 기판표면 세정액에 대해 설명한다.

본 발명의 다른 기판표면 세정액의 요지는, 세정후의 기판표면상의 입경 0.06 μm 이상의 파티클, 즉 실리카입자, 알루미나입자와 같은 미소 입자의 제거율이 94% 이상이고, 또한 기판표면에 실리콘 열산화막을 갖는 기판을 세정했을 때, 이 실리콘 열산화막의 예철 깊이가 1nm 미하인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액에 있다.

상기 본 발명의 기판표면 세정액에서의 세정후는, 이 기판표면 세정액을 기판과 접촉시킨 후를 말한다. 구체적으로는, 적어도 1분간, 기판표면에 세정액을 접촉시킨 후를 말한다. 이 때, 접촉시키는 기판표면 세정액은 정지되어 있어도 유통되고 있어도 된다. 접촉방법은 임의이고, 예컨대 구체적으로 전술한 딥식이나 스피너식을 들 수 있다.

또 상기 본 발명의 기판표면 세정액은, 이것을 사용하여, 기판표면에 실리콘 열산화막을 갖는 기판을 세정했을 때, 이 실리콘 열산화막의 예철 깊이가 1nm 미하인 것도 특징으로 한다.

상기 본 발명의 다른 기판표면 세정액은, 실온~50°C 정도의, 비교적 저온하에서의 세정에서도, 기판표면의 파티클 제거성능과, 실리콘 열산화막에 대한 예철제 효과의 양자에 우수한 효과를 나타내는 기판표면 세정액이다.

그 중에서도, 기판표면과 접촉시키는 세정액의 온도가 60°C 미하, 또한 50°C 미하일 때, 세정후의 파티클 제거율이 94% 이상인 것이 바람직하다. 이 때, 세정액의 온도가 너무 낮으면 세정성능이 저하되는 경

우가 있으므로, 일반적으로는 실온 이상, 그 중에서도 40°C 이상인 것이 바람직하다.

상기 본 발명의 기판표면 세정액의 특성은, 세정대상의 기판에 의해 산성, 중성 및 알칼리성 등, 적절히 선택하면 되지만, 그 중에서도 파티클 제거능력 우수한 일칼리성이 것이 바람직하다.

상기 본 발명의 기판표면 세정액의 조성은 임의이지만, 전술한 바와 같은 본 발명의 기판표면 세정액 조성, 즉, 적어도 미하의 (A), (B), (C), (D)를 갖고, pH가 9 이상, (C)의 함유량이 0.01 중량% 이상, 4 중량% 미하인 기판표면 세정액 조성으로 하는 것이 바람직하다.

(A) 치환기를 가질 수도 있는 탄화수소기와, 폴리옥시에틸렌기를 동일분자구조내에 갖는 에틸렌옥사이드 부가형 계면활성제로, 이 탄화수소기에 함유되는 탄소수 (m) 와 폴리옥시에틸렌기중의 옥소에틸렌기의 수 (n) 의 비율 (m/n) 이 1.5 미하.

(B) 알칼리성분

(C) 과산화수소

(D) 물

실시예

다음으로 실시예를 들어 본 발명의 구체적인 태양을 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 일컬하지 않는 한, 미하의 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다.

(오염된 실리콘 웨이퍼의 제작 등)

4 인치 실리콘 웨이퍼를 입경미 대략 0.05~3mm이고 평균입경 약 0.3mm의 Si₃N₄ 입자를 0.05mg/L 분산시킨 pH가 약 3인 산성수용액에 침지하였다.

침지후의 실리콘 웨이퍼를 초순수로 10분간 블세정하고, 질소 블로우 또는 스판 건조기로 건조시켜, Si₃N₄ 입자로 오염된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.

실리콘 웨이퍼상에 있는 Si₃N₄ 입자의 분석에 대해서는, 오염된 실리콘 웨이퍼 및 세정후의 실리콘 웨이퍼 모두 동일한 방법으로, 레이저 표면 검사장치 (히타찌엔지니어링사 제조 LS-5000)를 사용하여 Si₃N₄ 입자수를 측정하였다. 실리콘 웨이퍼상의 Si₃N₄ 입자수는 2,000개 내지 10,000개/4인치 실리콘 웨이퍼의 범위에 들어가도록 조정하여, 오염 실리콘 웨이퍼를 얻었다.

<실시예 1, 비교예 1>

Si₃N₄ 입자로 오염된 실리콘 웨이퍼를, APM1 세정액 (29 중량% 암모니아수와 31 중량% 과산화수소수와 물을 용량비 1:2:40으로 혼합한 수용액으로 이루어진 세정액) 또는, 이것에 표 1에 나타낸 계면활성제를 첨가하고, 세정제를 조정한 것을 사용하여, 입자오염세정을 실시하였다. 이 세정액의 pH는 약 10.5이었다. 액온도는 70°C, 세정시간은 10분으로 하고, 초음파 조사는 실시하지 않았다. 세정방법은 딥식 세정법으로 실시하였다.

얻어진 세정이 완료된 실리콘 웨이퍼 표면에 잔류되는 Si₃N₄ 입자수의 측정으로부터 구한 제거율로부터 오염된 자체거성의 평가를 다음의 5단계로 실시하였다. 즉, 제거율 90% 이상을 제거설 AAA로 하고, 70% 이상 90% 미만을 AA, 50% 이상 70% 미만을 A, 30% 이상 50% 미만을 B, 30% 미만을 C로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

세정액중에서의 (A)의 용해성에 대해서는, 약 4리터의 각형 석영조내의 액률 (약 10cm)의 투명도가 무첨가 세정액과 동등한 투명성을 갖는 세정액에 대해서는 양호한 것으로 하고, 투명성을 잃어 백탁 등으로 흐려지는 액에 대해서는 불량으로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	세정제 성분						세정액 의 pH	초음파 조사	용해성	입자제 거성	
	계면활성제(A)			암칼리 성분(B) 증류	과산화 수소(C) 농도(%)						
구조식	m	n	m/n			수산화 암모늄					
실시예 1	C ₂ H ₅ O(C ₂ H ₅ O) _n H	12	11	1:1	33	수산화 암모늄	1.4	약10.5	없음	양호	A
비교예 1	없음	-	-	-	0	수산화 암모늄	1.4	약10.5	없음	양호	C

표 1에 나타낸 바와 같이 본 발명의 계면활성제를 함유한 세정제로 세정했을 때에 용해가 양호하고 입자오염 세정성이 있는 것을 명확하게 알 수 있다.

<실시예 2, 비교예 2>

실시예 1과 동일한 APM1 세정액 또는 이것에 표 2에 나타낸 계면활성제를 첨가하고, 세정제를 조정한 것을 사용하여, 초음파 조사를 실시한 것, 이외에는 실시예 1과 동일하게 세정하였다. 초음파 조사는

카이조사 제조의 하이메가소닉 (600W, 950MHz) 을 사용하여 실시하였다. 이 세정액의 pH 는 약 10.5 이었다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[표 2]

	세정제 성분							세정액 의 pH	초음파 조사	용해성	입자체 거점		
	계면활성제(A)			m/z	n	m/z	농도(wt ppm)						
실시 예 2	C ₁₂ H ₂₂ O(C ₂ H ₅ O) ₁₁ H	12	11	1.1	83			수산화 암모늄	1.4	약 10.5	있음	양호	AAA
비교 예 2	없음	-	-	-	0			수산화 암모늄	1.4	약 10.5	있음	양호	A

세정방법: 닦식 세정, 세정액: APM1, 세정액온도: 70°C, 세정시간: 10분

표 2 에 나타난 바와 같이 본 발명의 계면활성제를 함유한 세정제로 세정했을 때에 용해성이 양호하고 입자 세정성이 있는 것을 명확하게 알 수 있다.

<실시예 3, 비교예 3>

실시예 2 와 동일한 APM1 세정액 또는 이것에 표 2 에 나타난 계면활성제 및 칙화제를 첨가하여, 세정제를 조정한 것을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 세정하였다. 또 금속오염세정에 대해서는 다음에 나타낸 방법으로 실시하였다.

(오염된 실리콘 웨이퍼의 제작 등)

4인치 실리콘 웨이퍼를 금속 이온 (Fe, Cu) 를 함유한 APM 세정제에 침지하였다. 이 APM 세정제는 29% 중량% 암모니아수, 31% 중량% 과산화수소수 및 물을 용량비 1:1:5로 혼합하고, 이것에 금속함유량이 Fe (20ppb), Cu (1ppm) 이 되도록 금속이온함유 수용액을 첨가하여, 금속이온함유 APM 세정제를 조정하였다.

침지층의 실리콘 웨이퍼를 조준수로 10분간 물세정하고, 질소 블로우에 의해 건조시켜, 금속으로 오염된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.

실리콘 웨이퍼상에 있는 금속 (Fe, Cu) 의 분석에 대해서는, 오염된 실리콘 웨이퍼 및 세정층의 실리콘 웨이퍼 모두 동일한 방법으로, 웨이퍼 표면에 있는 금속을 불산 0.1 중량% 와 과산화수소 1 중량% 를 함유하는 수용액으로 회수하고, 유도결합 플라스마 질량분석계 (ICP-MS) 를 사용하여 이 금속량을 측정하고, 기판표면농도 (atoms/cm²) 로 환산하여 분석결과로 하였다. 오염된 실리콘 웨이퍼의 분석결과를 표 3 에 나타낸다.

금속으로 오염된 실리콘 웨이퍼를 APM2 세정액 (29% 중량% 암모니아수와 31% 중량% 과산화수소수와 물을 용량비 1:1:30 으로 혼합한 수용액으로 이루어진 세정액) 또는 이것에 표 3 에 나타난 계면활성제, 칙화제를 첨가하여, 세정제를 조정한 것을 사용하여, 금속오염세정을 실시하였다. 이 세정액의 pH 는 약 10.5 이었다. 액온도는 60°C, 세정시간은 10분으로 하고, 세정방법은 딥식 세정법으로 실시하였다. 세정이 완료된 실리콘 웨이퍼 표면에 잔류되는 금속 (Fe, Cu) 을 표 3 에 나타낸다.

[표 3]

	세정제 성분								세정액 의 pH	용 해 성	입 자 체 거 점	금속제거성 농도 ($\times 10^6$ atoms/cm ²)				
	계면활성제(A)			구조식	m/z	n	m/z	농도 (wt ppm)	알칼리 성분(B) 종류	파산화 수소(C) 농도 (wt ppm)						
실시 예 3	C ₁₂ H ₂₂ O(C ₂ H ₅ O) ₁₁ H	12	11	1.1	83			수산화 암모늄	1.4	EUD HA	20	약 10.5	양호	AAA	<0.1	<0.1
비교 예 2	없음	-	-	-	0			수산화 암모늄	1.4	-	0	약 10.5	양호	A	500	5
세정액 (금속으로 오염된 실리콘 웨이퍼)												1000~ 3000~ 3000~ 5000				
세정방법: 닦식 세정, 세정시간: 10분 「입자제거」 1/2/40, 세정액온도: 60°C 「금속제거」 1/1/30, 세정액온도: 60°C																

표 3에 나타낸 바와 같이 본 발명의 계면활성제와 칡화제의 조합에 의한 세정제는 용해성이 양호하고, 입자오염 세정성 및 금속오염 세정성을 갖고 있는 것을 명확하게 알 수 있다.

<실시예 4~10, 비교예 3~5>

APM3 세정액 (29 중량% 암모니아수와 31 중량% 과산화수소수와 물을 용량비 1:2:60으로 혼합한 수용액으로 이루어진 세정액) 또는 이것에 표 4에 나타난 계면활성제를 첨가하여 세정제를 조정한 것을 사용하고, 세정방법으로 매업식 세정장치를 사용하며, 액온도는 실온, 세정시간은 30초로 하고, 세정시에 초음파조사를 병용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 세정하였다.

여기에서 실시한 매업식 세정장치에서의 세정방법은 일반적인 방법으로 실시하였다. 구체적으로는 원주방향으로 연속 회전하는 오열된 실리콘 웨이퍼의 웨이퍼 표면에 세정제를 일정 유량, 일정 시간 연속 적용(세정시간) 하여 세정하고, 세정후 즉시 초순수에 의한 린스처리 및 스판 건조를 실시하여 세정이 완료된 실리콘 웨이퍼를 얻었다. 실리콘 웨이퍼의 회전수는 600rpm, 세정액유량은 리터/min 으로 하였다. 이 세정액의 pH는 약 10.5 이었다. 결과를 표 4에 나타낸다.

또한 계면활성제의 용해성이 놀랄 만큼 세정액은, 불용성분이 디바이스용 기판을 오염시키고, 디바이스 성능이나 수율을 저하시킬 우려가 높기 때문에, 입자 오염 세정평가는 실시하지 않았다. 비교 예 6도 동일하다.

[표 4]

실험 번호	세정제 성분 계면활성제(A)	구조식	m	n	n/m	농도(w/ tcm)	압밀리성 분(B) 중 류	과산화수 소(C) 농 도(w/v)	세정액 의 pH	용해성	입자제거 성
실시 예 4	$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_nH$	12	11	1.1	100	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	AA	
실시 예 5	상동	12	11	1.1	30	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	AA	
실시 예 6	상동	12	11	1.1	20	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	AA	
실시 예 7	상동	12	11	1.1	10	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	A	
실시 예 8	$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_mH$	12	13	0.9	100	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	AA	
실시 예 9	$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_nH$	8	8	1.0	100	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	A	
실시 예 10	$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_nH$	18	30	0.6	100	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	A	
비교 예 3	없음	-	-	-	0	수산화암 모노	1	약 10.5	양호	B	
비교 예 4	$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_nH$	12	4	3	100	수산화암 모노	1	약 10.5	불량	미설시	
비교 예 5	$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_nH$	12	5	2.4	100	수산화암 모노	1	약 10.5	불량	미설시	

세정 방법: 매업식 세정, APM3 세정액: APM3, 세정온도: 실온, 세정시간: 30초

표 4에 나타낸 바와 같이 본 발명의 계면활성제를 함유한 세정제로 세정했을 때에 용해성이 양호하고 입자오염 세정성이 있는 것을 명확하게 알 수 있다.

<실시예 11, 비교예 3>

실시예 4와 동일한 APM3 세정액 또는 이것에 표 5에 나타난 계면활성제, 칡화제를 첨가하고 세정제를 조정한 것을 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 입자오염세정을 실시하였다. 또 실시예 1과 동일한 APM1 세정액 또는 표 5에 나타난 계면활성제, 칡화제를 첨가하여 세정액을 조정한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 금속오염세정을 실시하였다. 세정시간은 60초, 세정액온도는 80°C로 하였다. 이 세정액의 pH는 약 10.5 이었다.

[표 5]

	세정제 성분										세정액의 pH	용해성	입자계거성	금속제거성능도 ($\times 10^{-10}$ wtppm/cm ²)
	계면활성제(A)				활성화수소(B) 종류	활성화수소(C) 종류	활성화제 농도(ppm)	Fe	Cu					
구조식	n	m/n	wtppm											
실시 예 11	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_nB$	12	11	1.1	100	수산화암모늄	1	EDDHA	70	약 10.5	양호	AA	9.5	< 0.1
비교 예 3	없음	-	-	0	수산화암모늄	1	-	-	-	약 10.5	양호	B	>1000	3
세정액(금속으로 오염된 실리콘 웨이퍼)										1000~3000	3000			5000
세정방법: 매업 세정 「파티클 제거」 1/2/60, 세정시간: 30초, 세정액온도: 실온 「금속제거」 1/2/40, 세정시간: 60초, 세정액온도: 80°C														

표 5에 나타낸 바와 같이 본 발명의 계면활성제와 칡화제의 조합에 의한 세정제는 용해성이 양호하고, 입자오염 세정성 및 금속오염 세정성을 갖는 것을 명확하게 알 수 있다.

<실시예 12, 13, 비교예 6>

실시예 4와 동일한 APM3 세정액 또는 이것에 표 6에 나타낸 화합물을 첨가하고, 세정제를 조정한 것을 사용하여, 세정액 온도를 50°C, 세정시간을 60초로 한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 세정하였다. 이 세정액의 pH는 약 10.5이었다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[표 6]

	세정제 성분										세정액의 pH	용해성	입자계거성		
	계면활성제(A)				활성화수소(B) 종류	활성화수소(C) 종류	세정액의 pH	용해성	입자계거성						
구조식	n	m/n	wtppm												
실시 예 12	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_nB$	12	11	1.1	100	수산화암모늄	1	약 10.6	양호	AAA					
실시 예 13	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_nB$	8	8	1.0	100	수산화암모늄	1	약 10.5	양호	AA					
비교 예 5	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_nB$	12	7	1.7	100		1	약 10.5	불량	미실시					
세정방법: 매업 세정, APM3온도: APM3, 세정온도: 50°C, 세정시간: 60초															

표 6에 나타낸 바와 같이 본 발명의 계면활성제를 함유한 세정제로 세정했을 때에 용해성이 양호하고 입자오염 세정성이 있는 것을 명확하게 알 수 있다.

<실시예 14~24, 비교예 7~11>

「미소 ($\geq 0.06\mu m$) 파티클 오염 세정성의 평가」

기판상의 4인치의 원내에, 입경 0.06μm 이상의 Si₃N_x 입자(파티클) 가 7000~12000개 부착된 실리콘 웨이퍼를, APM1 세정액 또는 이것에 표 7에 나타낸 계면활성제를 첨가하여 조제한 세정액을 사용하고, 매업 세정장치를 사용하여 파티클을 세정하였다. 실리콘 웨이퍼의 회전수는 1000rpm, 세정액량은 1리터/min, 세정시간은 60초, 액온도 50°C에서 실시하였다. 또 세정시에 초음파조사를 병용하였다. 또 이 세정액의 pH는 약 10.5이었다.

실리콘 웨이퍼상에 있는 파티클의 분석에 대해서는, 레이저 표면 검사장치(히마지엔지니어링사 제조 LS-6600)를 사용하여 입자수를 측정하였다.

세정후에 얻어진 세정이 완료된 실리콘 웨이퍼 표면에 진류되는 파티클수의 측정으로부터 구한 제거율로부터, 오염입자 제거율을 다음의 5 단계로 평가하였다.

즉, 제거율 90% 이상을 제거율 AAA로 하고, 70% 이상 90% 미만을 AA, 50% 이상 70% 미만을 A, 30% 이상 50% 미만을 B, 30% 미만을 C로 하였다. 결과를 표 7에 나타낸다.

「용해성의 평가」

세정액중에서의 계면활성제 (A) 의 용해성에 대해서는, 약 4리터의 각형 석영조내의 액층 (약 10cm) 의 투명도가, 계면활성제 (A) 를 첨가하기 전의 세정액과 동등한 투명성을 갖는 세정액에 대해서는 양호한 것으로 하고, 투명성을 잃고 백탁 등으로 흐려지는 액에 대해서는 불량으로 하였다. 또 완전히 용해되어 있지 않은 경우도 불량으로 하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다. 또한 계면활성제의 용해성이 「불량」인 세정액은 <실시예 4~10, 비교예 3~5> 의 항에서 서술한 바와 같이, 입자오염 세정평가는 실시하지 않았다.

[표 7]

구조식	세계지 성분 계면활성제 (A)				온도(°C) ppm	온도(°C) 수산화 암모늄 종류	온도(°C) 수산화 암모늄 수소(C)	세정액 의 pH	용해성	입자지 거성
	■	□	△	▽						
실시예 14	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_{10}H$	8	20	0.4	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	A
실시예 15	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	AA
실시예 16	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_{12}H$	12	20	0.6	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	A
실시예 17	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_{13}H$	12	23	0.5	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	A
실시예 18	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_{14}H$	12	30	0.4	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	A
실시예 19	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O_2)_2H$	13	8.5	1.5	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	AA
실시예 20	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_3H$	16	15	1.1	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	AA
실시예 21	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_4H$	16	23	0.7	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	A
실시예 22	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_5H$	18	15	1.2	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	A
실시예 23	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_6H$	18	30	0.6	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	B
실시예 24	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_7H$	18	50	0.4	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	양호	A
비교예 7	없음	-	-	-	0	수산화 암모늄	1.4	약10.5	-	C
비교예 8	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_8H$	8	4	2.0	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	불량	미설시
비교예 9	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_9H$	13	5	2.6	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	불량	미설시
비교예 10	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_{10}H$	16	8	2.0	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	불량	미설시
비교예 11	$C_{12}H_{22}O(C_2H_4O)_{11}H$	18	11	1.6	70	수산화 암모늄	1.4	약10.5	불량	미설시

세계방법: 매연식 세계, APW주파수:APM1, 세계온도:50°C, 세계시간:60분

표 7 에 나타난 바와 같이 본 발명의 구성요건인 계면활성제 (A) 는 용해성이 양호하고, 또 본 발명의 세정액으로 세정했을 때에는 입자오염 세정성이 있는 것을 알 수 있다.

<실시예 25, 26, 비교예 12, 13>

기판상의 6인치의 원내에, 입경 0.06μm 이상의 SiO₂ 입자 (파티클) 가 4000~5000개 부착된 실리콘 웨이퍼를, APM1 세정액 또는 이것에 표 8 에 나타난 계면활성제를 첨가하여 조제한 세정액을 사용하여, 딥식 세정법으로 파티클을 세정하였다. 세정시간, 온도는 표 8 에 나타난 조건으로 실시하였다. 또 세정시에 초음파조사를 병용하였다. 초음파조사는 카이조사 제조의 하이메가소닉 (600W, 950kHz) 을 사용하여 실시하였다. 또 이 세정액의 pH 는 약 10.5 이었다.

실리콘 웨이퍼 상에 있는 파티클의 분석에 대해서는, 레이저 표면 검사장치 (히마찌엔지니어링사 제조 LS-6600) 를 사용하여 입자수를 측정하고, 파티클 제거율 (%) 로서 결과를 표 8 에 나타낸다.

「예정 깊이의 측정」

열산화막의 막두께가 1000 Å 인 열산화막이 부착된 실리콘 웨이퍼편을 세정액에 침지처리한 후, 5분간 순수에 의한 유수세정을 실시하고, N₂ 블로우에 의해 테스트편을 건조시켰다. 세정처리전후에 테스프편의 막두께를 측정하여, 다음 식에 의해 예정 깊이를 산출하였다.

예정깊이 (nm) = 세정처리전의 막두께 (nm) - 세정처리후의 막두께 (nm)

또한 테스트편의 막두께에 대해서는, 광간접식 막두께 측정기 (나노메트릭스사 제조의, 나노스펙L-6100)를 사용하여 측정하였다. 결과를 표 8에 나타낸다.

[표 8]

세정액 종류	세정제 성분								세정액의 pH	세정액온도(°C)	세정시간(min)	예정깊이(mm)	입자제거율(%)				
	계면활성제(A)				알칼리성분(B) 종류	파산화수소(C) 농도(wt%)											
구조식	m	n	m/n	농도(wt% ppm)													
실시예 25	APM 1	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (C ₆ H ₁₂ O) ₂ H	12	11	1.1	33	수산화암모늄	1.4	약10.5	40	10	0.4	98				
실시예 26	APM 1	상동	12	11	1.1	33	수산화암모늄	1.4	약10.5	50	10	0.7	97				
비교예 12	APM 1	없음	-	-	-	0	수산화암모늄	1.4	약10.5	50	10	0.7	91				
비교예 13	APM 1	상동	-	-	-	0	수산화암모늄	1.4	약10.5	80	10	2.8	94				

세정방법: 대연 세정 APM 종류: APM1

표 8에 나타난 바와 같이 본 발명의 세정액으로 세정했을 때에는, 입경 0.06 μm 이상의 파티클 제거율이 94% 이상으로 우수하고, 또한 예정 깊이가 1mm 미하의 범위인 것을 명확하게 알 수 있다.

<실시예 27, 비교예 14>

APM3 세정액 또는 이것에 표 9에 나타낸 계면활성제를 첨가하여 조제한 세정액을 사용하고, 실시예 12와 동일한 방법으로 세정하였다. 또 예정깊이의 측정은 실시예 25와 동일한 방법으로 실시하였다. 결과를 표 9에 나타낸다.

[표 9]

세정액 종류	세정제 성분								세정액의 pH	세정액온도(°C)	세정시간(min)	예정깊이(mm)	입자제거율(%)				
	계면활성제(A)				알칼리성분(B) 종류	파산화수소(C) 농도(wt%)											
구조식	m	n	m/n	농도(wt% ppm)													
실시예 27	APM 3	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (C ₆ H ₁₂ O) ₂ H	12	11	1.1	100	수산화암모늄	1	약10.5	50	1	0.07	94				
비교예 14	APM 3	없음	-	-	-	0	수산화암모늄	1	약10.5	50	1	0.07	88				

표 9에 나타낸 바와 같이 본 발명의 세정액으로 세정했을 때에는, 파티클 제거율이 94% 이상으로 우수한 것을 명확하게 알 수 있다.

이상의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 세정액에 의한 세정에서는, 증래의 세정액 (비교예)에 비하여, 계면활성제의 용해성이 양호하고, 또한 입자오염 세정성이 우수하다. 그 증에서도 칡화제를 병용하여 사용함으로써, 전술한 용해성이나 입자제거성을 증강시키지 않고, 금속오염 제거정도 확장되기 때문에, 보다 바람직하다고 할 수 있다. 또 본 발명의 세정액은 예정 깊이가 1mm 미하이고 또한 입경 0.06 μm 이상의 미소 파티클의 제거율이 94% 이상으로 우수한 세정액이다.

본명의 효과

본 발명의 세정액에 의하면, 세정대상인 실리콘·웨이퍼 등의 기판 상의 오염물인 파티클 오염을 단시간

에 효율적으로 고도로 제거할 수 있기 때문에, 반도체 디바이스나 디스플레이 디바이스 등의 제조공정에서의 오염제거방법으로 사용한 경우에 공업적으로 매우 유용하다.

(5) 경구의 범위

청구항 1

적어도 미하의 (A), (B), (C), (D)를 갖고, 아마 9 이상, (C)의 함유량이 0.01~질량% 이상, 4~증량% 이하인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

(A) 치환기를 가질 수도 있는 탄화수소기와, 폴리옥시에틸렌기를 등 일부 자구조내에 갖는 에틸렌옥사이드 부가형 계면활성제로, 이 탄화수소기에 할당되는 탄소수 (m) 와 폴리옥시에틸렌기종의 옥시에틸렌기의 수 (n)의 비율이 1.5 미하인 것을 특징으로 하는 것,

(B) 알칼리 성분

(C) 과산화수소

(D) 물

청구항 2

제 1 항에 있어서, m/n 이 0.5~ $m/n \leq 1.5$ 인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

청구항 3

제 1 항에 있어서, (B) 가 하기 일반식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

$(R^1)_n^N OH$ (1)

(단, R^1 은 수소원자, 수산기, 알콕시기, 할로겐으로 치환될 수도 있는 일킬기를 나타내고, R^1 은 전부 등일하거나 달라도 될)

청구항 4

제 3 항에 있어서, (B) 가 수산화암모늄인 기판표면 세정액.

청구항 5

제 1 항에 있어서, (A)의 옥시에틸렌기의 부가 몰수 (n) 가 10~ $n \leq 50$ 인 기판표면 세정액.

청구항 6

제 1 항에 있어서, (A) 가 폴리옥시에틸렌일킬에테르인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

청구항 7

제 1 항에 있어서, pH가 10 이상인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

청구항 8

제 1 항에 있어서, (A) 의 함유량이 0.0001~0.5 증량%인 기판표면 세정액.

청구항 9

제 1 항에 있어서, (A) 의 함유량 (a) 과, (C) 의 함유량 (c) 의 비가, $1/3000 \leq a/c \leq 1/20$ 인 기판표면 세정액.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 이 세정액이 추가로 칙화제를 함유하는 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

청구항 11

제 1 항, 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 세정액을 사용하여, 주파수 0.5 메가헤تز 이상의 초음파를 조사하면서 기판을 세정하는 것을 특징으로 하는 기판의 세정방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 세정액을 40~80°C의 온도에서 사용하는 것을 특징으로 하는 기판의 세정방법.

청구항 13

기판표면 세정액으로, 세정후의 이 기판표면 상의 입경 0.06㎛ 이상의 파티클의 제거률이 94% 이상이고, 또한 기판표면에 실리콘 열산화막을 갖는 기판을 세정했을 때, 이 실리콘 열산화막의 예상 깊이가 1㎚ 이하인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 기판표면과 접촉시키는 세정액의 온도가 60°C 미하일 때, 파티클 제거률이 94% 이상

인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 알칼리성인 것을 특징으로 하는 기판표면 세정액;